

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-318766

(43)Date of publication of application : 15.11.1994

(51)Int.Cl.

H01S 3/213  
G02F 1/13  
G02F 1/1333  
H01L 31/052

(21)Application number : 06-008927

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 31.01.1994

(72)Inventor : SANO KENJI  
YOSHIDA HIROSHI  
TODORI KENJI

(30)Priority

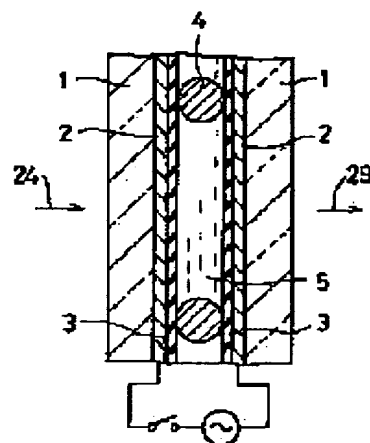
Priority number : 05 52038 Priority date : 12.03.1993 Priority country : JP

## (54) LASER OSCILLATOR AND SOLAR CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a laser oscillator having large output and emitting excited light within extensive wavelength range as well as solar cell in high photoelectric conversion efficiency by a method wherein a liquid crystal phase comprising a liquid crystal and an organic fluorescent coloring matter emitting fluorescence in the region from near ultraviolet ray region to the infrared ray region mixed with each other in a photoresonator.

CONSTITUTION: Au 2 is evaporated respectively to two each of glass substrates 1 and then coated with polyimide 3 to be lapped holding spacers 4 for manufacturing a cell. In such a cell, the Au evaporated films 2 as a pair of counter electrodes feeding a liquid crystal phase with a field in a specific direction are impressed with a specific voltage simultaneously forming photo resistors by filling the role of parallel plane mirrors. On the other hand, the liquid crystal is blended with an organic fluorescent coloring matter so that this coloring matter containing liquid crystal 5 may be heated to be implanted in the cell as an isotropical solution and cooled down later. Through these procedures, the directions of the coloring matter molecules can be made even by the mutual actions of the liquid crystal and the organic fluorescent coloring matter thereby enabling the fluorescent intensity, etc., to be increased.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-318766

(43)公開日 平成6年(1994)11月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 S 3/213				
G 0 2 F 1/13	5 0 5	9119-2K		
1/1333		9317-2K		
		8934-4M	H 0 1 S 3/ 20	B
		7376-4M	H 0 1 L 31/ 04	G

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-8927

(22)出願日 平成6年(1994)1月31日

(31)優先権主張番号 特願平5-52038

(32)優先日 平5(1993)3月12日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 佐野 健二

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 吉田 宏

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 都鳥 顕司

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

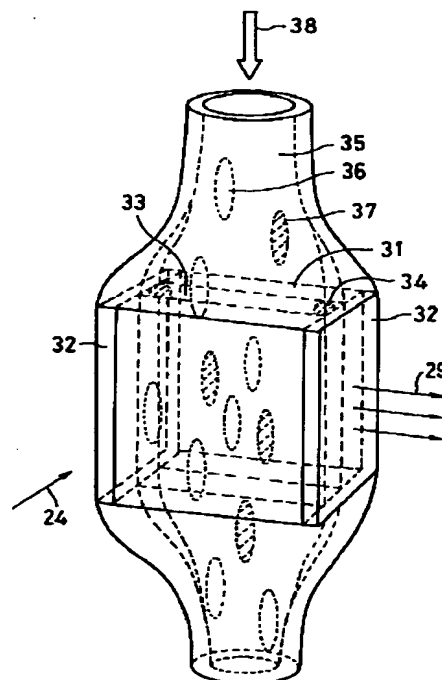
(74)代理人 弁理士 則近 憲佑

(54)【発明の名称】 レーザー発振装置および太陽電池

(57)【要約】

【目的】 大出力でかつ励起光の波長範囲が広いレーザー発振装置、および光電変換効率の高い太陽電池を提供する。

【構成】 光共振器中に液晶と近紫外域から赤外域に至る領域で蛍光を発生する有機蛍光色素とが互いに相溶してなる液晶相を備える。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光共振器中に液晶と近紫外域から赤外域に至る領域で蛍光を発生する物質とが互いに相溶してなる液晶相を備えたことを特徴とするレーザー発振装置。

【請求項 2】 光共振器中の液晶相が流動していることを特徴とする請求項 1 記載のレーザー発振装置。

【請求項 3】 光共振器中の液晶相に所定方向の電界を供給するための手段が設けられたことを特徴とする請求項 1 記載のレーザー発振装置。

【請求項 4】 液晶相に所定方向の電界を供給するための手段として、液晶相を挟持する 1 対の対向電極がマトリックス状に形成されたことを特徴とする請求項 3 記載のレーザー発振装置。

【請求項 5】 セル中に液晶と近紫外域から赤外域に至る領域で蛍光を発生する物質とが互いに相溶して充填されてなる光波長変換セルと、光導電層とを具備したことを特徴とする太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液晶を用いたレーザー発振装置および太陽電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 有機蛍光色素は、短波長の励起光を吸収して長波長の蛍光を発生するため、その光波長変換能を種々の用途に適用できる可能性がある。従来、有機蛍光色素の研究は、主に溶液中でなされている。しかしながら、色素分子は溶液中で自由回転しやすくあらゆる方向を向いているため、発光に寄与する色素分子の数が限られ、溶液中での発光効率は低くなる。また、溶液中の有機蛍光色素に関して励起光と蛍光との関係を述べれば、高い蛍光強度が得られる励起光の波長範囲は狭い。このため、その光波長変換能を応用できる分野も限られている。

【0003】 また、有機蛍光色素を例えば色素レーザーに適用する場合、従来の色素レーザーでは、セル及びミラーなどからなる光共振器中に有機蛍光色素溶液を充填し、これをフラッシュランプなどの励起源によるポンピングを利用してレーザー発振させる。この際、色素分子の劣化による出力の低下を防止するために、通常はセル中で色素溶液を循環させている。しかしながら、上述したように色素分子は溶液中であらゆる方向を向いているので、レーザー発振に寄与する色素分子の数は限られて発振し得る分子の多くが無駄になり、結果的に励起光の約 1/3 しか利用できずその発振効率は低い。これに対し、レーザー発振に寄与する色素分子の数を増大させることを目的として、色素溶液中の色素分子の濃度を高めると、いわゆる濃度消光現象が生じて蛍光の量子収率の低下が著しく、かえってレーザー発振させることが困難となってしまう。また、色素レーザーでも、励起光の波長範囲は限られているため光源が限定され、さらに、発

振波長を精密に制御するという要望もあるが、従来の技術ではいまだ満足なものは得られていない。

【0004】 従来のレーザー発振装置は応用面でも限界がある。例えば、従来のレーザーを用いて画像を描画するには、レーザービームのスキャニングが必要であるため実現が困難である。また、従来のレーザーはアナログ変調を適用できないので、通常の光通信におけるレーザー光はデジタル信号として用いられている。これはノイズを減らすには適しているが、多重データの転送には適さない。

【0005】 さらに、従来の太陽電池においては、アモルファス Si が最も一般的に光導電層に用いられている。このアモルファス Si は 550 nm 近傍の特定波長で吸収が大きい、400 nm 以下の紫外光は有効に吸収しないため、太陽光エネルギーの利用効率が悪い。すなわち太陽電池では、太陽光スペクトルの全波長域の光を良好に吸収する光導電層は開発されておらず、このため光導電層で十分に吸収されない波長域の光を光導電層が吸収しやすい特定の波長の光に変換して、太陽電池の効率を高める技術が求められている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上述したように、従来のレーザー発振装置においては発振効率が低く、しかも励起光の波長範囲が限られているため光源が限定されてしまうなどの問題があった。また、従来の太陽電池では太陽光エネルギーの利用効率が悪く、効率のさらなる向上が望まれていた。

【0007】 本発明はこのような問題を鑑みてなされたものであり、大出力でかつ励起光の波長範囲が広いレーザー発振装置、および光電変換効率の高い太陽電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段および作用】 上記目的を達成するためになされた本願第 1 の発明は、光共振器中に液晶と近紫外域から赤外域に至る領域で蛍光を発生する物質とが互いに相溶してなる液晶相を備えたレーザー発振装置であり、本願第 2 の発明は、セル中に液晶と近紫外域から赤外域に至る領域で蛍光を発生する物質とが互いに相溶して充填されてなる光波長変換セルと光導電層とを具備した太陽電池である。すなわち本発明は、近紫外域から赤外域に至る領域で蛍光を発生する有機蛍光色素などの物質を液晶と相溶させて用いたことを特徴とするものである。

【0009】 本発明で用いることのできる液晶としては、ネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶などサーモトロピック液晶性を示すものが挙げられる。また、リオトロピック液晶を用いることもできる。液晶の具体例としては、アゾベンゼン化合物系、アゾキシ化合物系、およびこれらのアルコキシ化合物系、p-アルキル安息香酸の p-シアノフェニルエステル

系、コレステリルエステル系、シアノビフェニル系、およびこのアルコキシエステル系、シアノトリフェニル系、シクロヘキサンカルボン酸アルキルエステルの置換体系、シクロヘキサンカルボン酸シクロヘキシルエステルの置換体系、シクロヘキサンカルボン酸アリールエステルの置換体系、シッフ塩基を含む液晶系、p-（シクロヘキシル）ベンゾニトリル系、p-〔（p-デシルオキシベンジリデン）アミノ〕ケイ皮酸2-メチルブチルエステル、2-フェニル-1, 3-ジオキサン置換体系、フェニルピリミジン系、およびそのアルコキシ化合物系、N, N'-〔p-フェニレンビス（メチリジン）〕ビス〔p-アルキルアニリン〕系などが挙げられる。さらに、これらの液晶の任意の混合物を用いることができるほか、必要に応じて液晶の物性を調整する減粘剤などの添加剤を添加することも可能である。

【0010】液晶と互いに相溶し、かつ近紫外域から赤外域に至る領域で蛍光を発生する物質としては、例えば液晶分子のメソゲンに似た構造を有する有機蛍光色素が好ましく用いられ得る。またメソゲンに似た構造を有するが、液晶と互いに相溶しにくい有機蛍光色素の場合、アルキル基などを導入して液晶性を持たせ、液晶との相溶性を改善して用いることもできる。このような有機蛍光色素の具体例としては、近紫外域で蛍光を発生するレーチロシン、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、フシン酸、可視域で蛍光を発生するシアニン系色素、フタロシアニン系色素、キサンチン系色素、オキサジン系色素、アントラセン系色素、オリゴフェニレン系色素、スチルベン系色素、クマリン系色素、キノリン系色素、オキサゾール系色素、オキサジアゾール系色素、フタライミド系色素、ピリニウム系色素、赤外域で蛍光を発生する1, 1'-ジエチル-4, 4'-ジカルボシアニンアイオダイドなどが挙げられる。なお本発明において、近紫外域とは波長350~400nm程度の領域、赤外域とは波長800~1000nm程度の領域、可視域とはこれらの間の波長領域を示すものとする。

【0011】本発明では、上述したような液晶と有機蛍光色素とを相溶させてたとえばセルを作製し、得られたセル中の液晶の配向を制御することにより、液晶と有機蛍光色素との相互作用によって色素分子の向きを秩序よく揃えることができる。したがって、広い波長範囲の励起光が十分な効率で吸収されるので、蛍光強度などを高めることが可能となる。この点について、以下に詳細に説明する。

【0012】まず図1は、有機蛍光色素である4, 4'-アミノニトロビフェニル（以下、ANBと略す）を液晶である4, 4'-シアノペンチルビフェニル（以下5CBと略す）中に混合した混合物について、ネマチック相と等方性液体との蛍光スペクトル図である。図1から明らかなように、色素分子があらゆる方向に向いていると考えられる等方性液体では蛍光強度が低く、色素分子

が液晶分子の配列の影響を受けて配列していると考えられるネマチック相では蛍光強度が高くなっている。

【0013】また本発明において、液晶中の有機蛍光色素の濃度を変化させることにより、蛍光強度のピーク波長を変化させることができる。図2に、ANB/5CB系について、蛍光スペクトルのANB濃度依存性を示す。図2中の数値は濃度を示し、単位はmol/lである。さらに、図3に、図2におけるANB濃度の対数（-log C）と蛍光ピーク強度との関係を示す。このように、本発明では有機蛍光色素の濃度を $10^{-6} \sim 10^{-2}$  mol/l、さらには $10^{-5} \sim 10^{-3}$  mol/l程度としたとき十分な強度の蛍光を得ることができる。

【0014】さらに、図4に、ANB/5CB系について、580nmにおける蛍光強度の励起光波長依存性を示す。図4から、非常に広い波長範囲の励起光により、十分高い強度の蛍光が得られることがわかる。このように広い波長範囲の励起光を用いることができるのは、励起光のエネルギーがまず液晶分子に与えられ、さらに液晶分子から色素分子にエネルギーが遷移して色素分子の励起に用いられるためであると考えられる。

【0015】以上はANB/5CB系についての実験結果であるが、他の有機蛍光色素を用いた場合にも同様の結果が得られる。図5は、有機蛍光色素としてローダミン6G（以下、Rh6Gと略す）を5CBに混合した混合物およびRh6Gのエタノール溶液についての蛍光スペクトル図を示す。図5から明らかなように、色素分子があらゆる方向に向いていると考えられるエタノール溶液では蛍光強度が低く、色素分子が液晶分子の配列の影響を受けて配列していると考えられるRh6G/5CB系では蛍光強度が高くなっている。なおこれらの実験では、すべてポリイミドラビング膜を形成してセル中の液晶の配向を制御した。

【0016】次いで本願第1の発明のレーザー発振装置の構造について説明する。本発明のレーザー発振装置は上述した通り、光共振器中に液晶と有機蛍光色素など蛍光を発生する物質とが互いに相溶してなる液晶相を備えるものである。ここで光共振器としては、1対の平行平面鏡を備えるファブリーペロー干渉計型が最も一般的であるが、その他の構造でもよい。例えば、液晶セル内にエタロンを設けた構造でもよい。従来、本発明のレーザー発振装置のように、液体と固体との中間領域である液晶相におけるレーザー発振は報告されていない。

【0017】本発明のレーザー発振装置では、有機蛍光色素などを液晶と相溶して用いていることに起因して、液晶相の循環系を設けて単に液晶相を循環させることにより液晶の配向を制御することができ、ひいては色素分子の向きを秩序よく揃えることが可能となる。図6は、このような本発明のレーザー発振装置の原理を説明するための模式図である。図6に示される通り、液晶相を循環させるとセル21中で液晶相が一定方向に流動して棒

状の液晶分子 26 が大きなモーメントを受けるため、その分子軸が液晶相の流動方向 22 に配向し、色素分子 27 も液晶分子 26 の配列の影響を受けて特定の方向に向く。したがって、多くの色素分子 27 がレーザー発振に寄与して発振効率が向上するとともに、励起光 24 の波長範囲が広がる。またこのとき放出されるレーザー光 29 の波長は、同一の有機蛍光色素／液晶系における蛍光強度のピーク波長とほぼ一致することから、図 2 に示したように有機蛍光色素の濃度を調整することにより発振波長を精密に制御することもできる。ただし、有機蛍光色素がニトロアニリン、4-ニトロ-2-メチルアニリンなどのように SHG 活性を有していると、SHG 光がレーザー発振する場合もある。なおここで液晶相は、 $0.05 \sim 1.01 / \text{sec}$  の速度でセル 21 内を流動させることが好ましい。これは、液晶相の速度が  $0.051 / \text{sec}$  未満だと色素分子 27 の劣化が促進されるおそれがある一方、液晶相を  $1.01 / \text{sec}$  を越える速度で循環させることは技術的に困難であるからである。

【0018】この際本発明では、色素分子 27 の遷移モーメントの方向 23 とセル 21 における励起光導入面 28 とのなす角が  $\pm 45^\circ$  以内、さらには  $\pm 20^\circ$  以内となるように、液晶および有機蛍光色素の組み合わせを選択することが好ましく、また励起光 24 の偏光面 25 を色素分子 27 の遷移モーメントの方向 23 と略一致させることが好ましい。何となれば、このとき色素分子 26 による励起光 24 の利用効率を高めることができ、ひいては放出されるレーザー光 29 の発振効率を向上させることができるからである。なおここで、励起光 24 の偏光面 25 を色素分子 27 の遷移モーメントの方向 23 と完全に一致させる必要はなく、 $\pm 10^\circ$  程度であれば方向のずれは許容される。また、色素分子 27 の遷移モーメントの方向 23 とセル 21 における励起光導入面 28 とのなす角に応じて、励起光導入面 28 の斜め方向から励起光 24 を導入してもよい。

【0019】さらに本発明のレーザー発振装置においては、ポリイミドラビング膜やポリエチレン、ポリスチレンなどの LB 膜または延伸膜など励起光の透過性が良好でかつ液晶に対する十分な配向能を有する配向膜をセルの内面に形成すれば、特に液晶相を循環させなくても液晶の配向を制御することが可能である。また、1 対の対向電極を兼ねる大面積の平行平面鏡を備える光共振器を用いてもよく、しかもこの場合は電極間に電圧を印加して光共振器中の液晶相に電界を供給し、液晶を電界で駆動させることによりレーザー発振をアナログ変調させることもできる。すなわち、光共振器中の液晶相に所定方向の電界を供給するための手段として例えば 1 対の薄膜電極をセルの内面に形成して液晶を電界で駆動させると、液晶の配向の変化に伴って色素分子の配向も変化するため、出力を変化させることができる。さらに、1 対の対向電極を例えばマトリックス状に形成し所望の領域

の液晶のみを電界で駆動すれば、レーザービームをスキャニングせずに画像を描画できる。ここで、液晶の駆動方式としては単純マトリックス型、アクティブマトリックス型のいずれであってもよく、また対向電極を平行平面鏡としては用いず、光共振器を別設することも可能である。なおこのようなレーザー発振装置においては、電界による駆動が特に容易なネマチック液晶を用いることが好ましい。

【0020】また上述したように、光共振器中の液晶相に所定方向の電界を供給するための手段として 1 対の対向電極をセルの内面に形成した場合、液晶を電界で駆動させた状態でレーザー発振を行うことが好ましい。すなわち本発明のレーザー発振装置においては、レーザー発振に必要な色素分子の数を確保するためセルの厚さがある程度必要となり、具体的に好ましいセルの厚さは  $5 \sim 300 \mu\text{m}$  程度である。この理由は、セルの厚さが薄すぎると十分な発振強度が得られなくなるおそれがあり、逆にセルの厚さが厚すぎると、液晶相の循環や液晶相への電界の供給の際の負荷が大きくなるからである。したがって、特にセルの内面に形成された配向膜のみで液晶の配向が制御された状態では、配向膜の配向制御能がセルの厚さ方向中央近傍の液晶分子に及ばず、色素分子の向きが十分には揃わないおそれがある。これに対し液晶を電界で駆動させた状態では、セルの厚さ方向中央近傍の液晶分子もその双極子モーメントが電界方向に一致するように配列するので、色素分子の向きが秩序よく揃い、ひいては多くの色素分子がレーザー発振に寄与して発振効率が向上する。

【0021】なお、このように液晶を電界で駆動させた状態でレーザー発振を行う際も、液晶相を循環させて液晶の配向を制御する場合と同様、色素分子の遷移モーメントの方向とセルにおける励起光導入面とのなす角を  $\pm 45^\circ$  以内、さらには  $\pm 20^\circ$  以内とすることが好ましい。したがって、液晶相中の液晶の配向を制御したとき、液晶のダイレクターと色素分子の遷移モーメントの方向とのなす角度が  $\pm 45^\circ$  の範囲外となるときは一般的な p 型液晶が好ましく用いられ、逆に液晶のダイレクターと色素分子の遷移モーメントの方向とのなす角度が  $\pm 45^\circ$  以内となるときは n 型液晶が好ましく用いられる。ここで図 7、図 8 に、p 型液晶および n 型液晶がそれぞれ好ましく用いられる場合の原理を説明するための模式図を示す。

【0022】まず図 7 に示されるように、液晶のダイレクター 20 と色素分子 27 の遷移モーメントの方向 23 とのなす角度が  $\pm 45^\circ$  の範囲外でほぼ  $90^\circ$  となる液晶相をセル 21 内に注入するときは、液晶相にセル 21 の厚さ方向の電界 30 を供給した際に励起光導入面 28 と液晶のダイレクター 20 が略直交する p 型液晶が用いられると、色素分子 27 の遷移モーメントの方向 23 と励起光導入面 28 とが略平行となり、色素分子 27 によ

る励起光24の利用効率を高めることができる。またこのとき、ポリイミドラビング膜やポリエチレン、ポリスチレンなどのLB膜または延伸膜などの配向膜をセル21の内面に形成するか、あるいは上述したように液晶相を循環させ、液晶相に電界30を供給しない状態での励起光導入面28と液晶のダイレクターの方向20が略平行となるように液晶の配向を制御すれば、液晶相に供給する電界30の大きさを变化させてレーザー発振を精度よくアナログ変調させることが可能となる。一方図8に示されるように、液晶のダイレクター20と色素分子27の遷移モーメントの方向23とのなす角度が $\pm 45^\circ$ 以内では $0^\circ$ となる液晶相がセル21内に注入されるときは、液晶相にセル21の厚さ方向の電界30を供給した際に励起光導入面28と液晶のダイレクターの方向20が略平行となるn型液晶が用いられると、色素分子27の遷移モーメントの方向23と励起光導入面28とが略平行となり、色素分子27による励起光24の利用効率が高められる。このときは例えばセル21の内面を垂直配向剤処理して、液晶相に電界30を供給しない状態

で励起光導入面28と液晶のダイレクター20が略直交するよう液晶をホメオトロピックに配向させることにより、同様に液晶相に供給する電界30の大きさを变化させてレーザー発振を精度よくアナログ変調させることができる。なお図7および図8中、29が放出されるレーザー光である。

【0023】次に本願第2の発明の太陽電池は、液晶と有機蛍光色素などの蛍光を発生する物質とが互いに相溶して充填されてなる光波長変換セルと光導電層とを具備するものである。このような本発明の太陽電池においては、光波長変換セルが光導電層で吸収されない一部の太陽光エネルギーを吸収して、好ましくは光導電層が吸収しやすい特定の波長の蛍光を発生するので、太陽光エネルギーの利用効率を高くでき、結果的に光電変換効率が向上する。ここで光導電層には、例えばアモルファスSi、結晶性Siなどの半導体やGaAsなどの化合物半導体を用いることができる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1

図9は本実施例で得られたレーザー発振装置の縦断面図である。図9に示すように、まず2枚のガラス基板1、1にそれぞれ金2、2を20nmの厚さに蒸着した後、ポリイミド3、3をコーティングしてラビング処理を行った。この際、ラビング方向は同一となるようにした。これらのガラス基板1、1を、10 $\mu$ mのスペーサー4を挟んでセルを作製した。なおこのセルでは、金2、2の蒸着膜は液晶相に所定方向の電界を供給する1対の対向電極として所定の電圧が印加されるとともに、平行平面鏡として機能することにより光共振器を形成する。

【0025】一方、液晶として5CB（BHD社製、商

品名K15）を用い、これに有機蛍光色素としてCOUMARIN500を $2.1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の濃度となるように混合した。この色素含有液晶5を加熱し等方性液体としてセル内に注入した後、冷却した。

【0026】次に、このセルに355nmの励起光24をセルの厚さ方向から導入して発光スペクトルを測定した。図10に、このとき測定された発光スペクトル図を示す。図10に示されているように、本実施例においては490nm付近にスパイク状のピークが現れ、レーザー発振していることが確認できた。

【0027】さらに、このセルの金電極間に1~10Vの電圧を印加して放出されるレーザー光29の発振強度を調べた。その結果、電圧が高いほど発振強度が減少することがわかった。このことから、以下のような結論が得られる。電極間に電圧を印加しないときには、全ての液晶分子がポリイミドラビング膜のラビング方向と平行に配向し、その影響を受けて色素分子も配向しているため、発振強度が大きい。一方電極間に電圧を印加すると、液晶分子の配向がポリイミドラビング膜のラビング方向からずれ、それに伴って色素分子の配向も変化するため、発振強度が減少する。この現象は、電極間に印加される電圧が高いほど顕著になる。

#### 実施例2

液晶として5CB（BHD社製、商品名K15）を用い、これに有機蛍光色素として4,4'-アミノニトロビフェニル（ANB）を $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の濃度となるように混合した以外は、実施例1と同様にしてセルを作製した。このセルに355nmの励起光をセルの厚さ方向から導入して発光スペクトルを測定した。この結果、550nmにスパイク状のピークが現れ、レーザー発振していることが確認できた。さらに、このセルの金電極面に1~10Vの電圧を印加してレーザー発振強度を調べたところ、電圧が高いほど発振強度が減少することがわかった。また、4,4'-アミノニトロビフェニル（ANB）に代えて、4,4'-アミノシアノビフェニルを用いて同様の測定を行ったところ、この場合もほぼ同様の結果が得られた。

#### 実施例3

液晶として5CB（BHD社製、商品名K15）を用い、これに有機蛍光色素としてローダミン6Gを $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の濃度となるように混合した以外は、実施例1と同様にしてセルを作製した。このセルに532nmの励起光をセルの厚さ方向から導入して発光スペクトルを測定した。この結果、590nmにスパイク状のピークが現れ、レーザー発振していることが確認できた。さらに、このセルの金電極間に1~10Vの電圧を印加してレーザー発振強度を調べたところ、電圧が高いほど発振強度が減少することがわかった。

#### 実施例4

2枚のガラス基板に、単純マトリックスが形成されるよ

うにそれぞれ金をストライプ状に蒸着した以外は、実施例2と同様にしてレーザー発振装置を得た。このレーザー発振装置について、2枚のガラス基板上の金電極どうしが互いに交わる領域のうち、一部の領域において金電極間に10Vの電圧を印加した。電圧を印加した領域では液晶がホメオトロピックに配向してレーザー発振しなくなり、電圧を印加していない領域ではレーザー発振が起こるので、画像を描画することができた。

#### 実施例5

図11は本実施例で得られたレーザー発振装置の斜視図である。本実施例においては、2枚のITO付き石英基板31、31をITO側が対向するように、スペーサー34を挟んで平行に配置する一方、これらITO付き石英基板31、31の両側面に2枚の石英基板32、32を接着、固定し、セル33を液晶相の循環系35中に作製した。ただし2枚の石英基板32、32の外側には、それぞれアルミニウム蒸着膜(図示せず)を30nmの厚さであらかじめ形成した。なおこのセル33では、2枚のITO付き石英基板31、31の主面に設けられたITOは1対の対向電極として所定の電圧が印加されるとともに、2枚の石英基板32、32が有するアルミニウム蒸着膜が平行平面鏡として機能することにより光共振器を形成する。

【0028】一方、液晶として5CB(BHD社製、商品名K15)を用い、これに有機蛍光色素としてCOUMARIN500を $2.1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の濃度となるように混合し、ポンプを利用して循環系35を通じて循環させた。

【0029】次に、このセル33に355nmの励起光24をITO付き石英基板31面方向から導入して発光スペクトルを測定した。図12に、このとき測定された発光スペクトル図を示す。図12に示されているように、本実施例においては490nm付近にスパイク状のピークが現れ、レーザー発振していることが確認できた。

【0030】さらに、このセル33のITO電極間に1~10Vの電圧を印加して放出されるレーザー光29の発振強度を調べた。その結果、電圧が高いほど、発振強度が減少することがわかった。このことから、以下のような結論が得られる。電極間に電圧を印加しないときには、全ての液晶分子36が液晶相の流動方向38に配向し、その影響を受けて色素分子37も同方向に配向しているため、発振強度が大きい。一方電極間に電圧を印加すると、液晶分子36の配向が変化し、それに伴って色素分子37の配向も液晶相の流動方向38からずれるため、発振強度が減少する。この現象は、電極間に印加される電圧が高いほど顕著になる。

#### 実施例6

液晶として5CB(BHD社製、商品名K15)を用い、これに有機蛍光色素として4,4'-アミノニトロ

ビフェニル(ANB)を $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の濃度となるように混合した以外は、実施例5と同様にしてセルを作製した。このセルに355nmの励起光をITO付き石英基板面方向から導入して発光スペクトルを測定した。この結果、550nmにスパイク状のピークが現れ、レーザー発振していることが確認できた。さらに、このセルのITO電極間に1~10Vの電圧を印加してレーザー発振強度を調べたところ、電圧が高いほど発振強度が減少することがわかった。また、4,4'-アミノニトロビフェニル(ANB)に代えて、4,4'-アミノシアノビフェニルを用いて同様の測定を行ったところ、この場合もほぼ同様の結果が得られた。

#### 実施例7

液晶として5CB(BHD社製、商品名K15)を用い、これに有機蛍光色素としてローダミン6Gを $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の濃度となるように混合した以外は、実施例5と同様にしてセルを作製した。このセルに532nmの励起光をITO付き石英基板面方向から導入して発光スペクトルを測定した。この結果、590nmにスパイク状のピークが現れ、レーザー発振していることが確認できた。さらに、このセルのITO電極間に1~10Vの電圧を印加してレーザー発振強度を調べたところ、電圧が高いほど発振強度が減少することがわかった。

#### 実施例8

単純マトリックスが形成されるようにITO電極がそれぞれストライプ状に設けられた2枚のITO付き石英基板を用いた以外は、実施例6と同様のレーザー発振装置を得た。このレーザー発振装置について、2枚の石英基板上的ITO電極どうしが互いに交わる領域のうち、一部の領域においてITO電極間に10Vの電圧を印加した。電圧を印加した領域では液晶がホメオトロピックに配向してレーザー発振しなくなり、電圧を印加していない領域ではレーザー発振が起こるので、画像を描画することができた。

#### 実施例9

まず2枚のITO付きガラス基板に、ポリイミドをスパインコーティングしてラビング処理を行い、これらのITO付きガラス基板を、10μmのスペーサーを挟んで対向させてセルを作製した。この際、ラビング方向は同一となるようにした。次いでセルの両側に100%反射のミラーと98%反射のミラーを互いに平行に配置し、光共振器を形成した。なおここでのセルにおいては、2枚のITO付きガラス基板の主面に設けられたITOは1対の対向電極として所定の電圧が印加される。

【0031】一方、液晶として5CB(BHD社製、商品名K15)を用い、これに有機蛍光色素としてo-(6-エチルアミノ-3-エチルイミノ-2,7-ジメチル-3H-キサンテン-9-イル),m-(ビフェニル)ベンゾイックアシッドエチルエステルを $2.1 \times 1$

10

20

30

40

50



$0.5 \text{ mol/l}$ の濃度となるように混合した。この色素含有液晶を加熱し等方性液体としてセル内に注入した後、冷却した。

【0032】次に、このセルのITO電極間に10Vの電圧を印加した後、350nmの励起光をセルの厚さ方向から導入して発光スペクトルを測定した。この結果、560nm付近にスパイク状のピークが現れ、レーザー発振していることが確認できた。さらに、ITO電極間の電圧を変化させてレーザー発振強度を調べたところ、ITO電極間の電圧を下げるにつれ発振強度が減少し、ついにレーザー発振しなくなることがわかった。

#### 実施例10

液晶として5CB（BHD社製、商品名K15）を用い、これに有機蛍光色素としてo-（6-ジメチルアミノ-3-ジエチルイミノ-3H-キサンテン-9-イル）、m-（ビフェニル）ベンゾイックアシッドを $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の濃度となるように混合した以外は、実施例9と同様にしてセルを作製した。このセルに350nmの励起光をセルの厚さ方向から導入して発光スペクトルを測定した。この結果、600nm付近にスパイク状のピークが現れ、レーザー発振していることが確認できた。さらに、ITO電極間の電圧を変化させてレーザー発振強度を調べたところ、ITO電極間の電圧を下げるにつれ発振強度が減少し、ついにレーザー発振しなくなることがわかった。

#### 実施例11

まず2枚のITO付きガラス基板に、垂直配向剤としてのオクタデシルトリクロシランを反応せしめ、これらのITO付きガラス基板を、6μmのスペーサーを挟んで対向させてセルを作製した。次いでセルの両側に100%反射のミラーと98%反射のミラーを互いに平行に配置し、光共振器を形成した。なおここでのセルにおいては、2枚のITO付きガラス基板の主面に設けられたITOは1対の対向電極として所定の電圧が印加される。

【0033】一方、n型液晶（メルク社製、商品名ZLI-2806）を用い、これに有機蛍光色素としてRHODAMINE 6Gを $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の濃度となるように混合した。この色素含有液晶を加熱し等方性液体としてセル内に注入した後、冷却した。

【0034】次に、このセルのITO電極間に10Vの電圧を印加した後、励起光として337nmのN<sub>2</sub>レーザーをセルの厚さ方向から導入して発光スペクトルを測定した。この結果、600nm付近にスパイク状のピークが現れ、レーザー発振していることが確認できた。さらに、ITO電極間の電圧を変化させてレーザー発振強度を調べたところ、ITO電極間の電圧を下げるにつれ発振強度が減少することがわかった。

#### 実施例12

n型液晶（メルク社製、商品名ZLI-2806）を用

い、これに有機蛍光色素として4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピランを $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の濃度となるように混合した以外は、実施例11と同様にしてセルを作製した。このセルに337nmのN<sub>2</sub>レーザーをセルの厚さ方向から導入して発光スペクトルを測定した。この結果、650nm付近にスパイク状のピークが現れ、レーザー発振していることが確認できた。さらに、ITO電極間の電圧を変化させてレーザー発振強度を調べたところ、ITO電極間の電圧を下げるにつれ発振強度が減少し、ついにレーザー発振しなくなることがわかった。

#### 実施例13

図13は本実施例で得た太陽電池の縦断面図である。図13において、光導電層であるアモルファスSi12に所定間隔を隔てて光透過板13が設けられ、これらの間に色素含有液晶12が充填されて光波長変換セルを形成する。

【0035】この太陽電池では、色素含有液晶12は図4に示すように波長400nm以下の紫外光を吸収して、アモルファスSi12が吸収しやすい波長550nm近傍の光を発生する。したがって、従来の太陽電池よりも太陽光エネルギーの利用効率が高くなることがわかった。

#### 【0036】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、大出力でかつ励起光の波長範囲が広いレーザー発振装置、および光電変換効率の高い太陽電池を実現することができ、その工業的価値は大なるものがある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 4, 4'-アミノニトロビフェニル（ANB）と4, 4'-シアノベンチルビフェニル（5CB）との混合物について、ネマチック相と等方性液体との蛍光スペクトル図。

【図2】 ANB/5CB系について、蛍光スペクトルのANB濃度依存性を示す図。

【図3】 図2におけるANB濃度の対数と蛍光ピーク強度との関係を示す図。

【図4】 ANB/5CB系について、580nmにおける蛍光強度の励起光波長依存性を示す図。

【図5】 ローダミン6Gと5CBとの混合物およびローダミン6Gのエタノール溶液の蛍光スペクトル図。

【図6】 本発明の色素レーザー装置の原理を説明するための模式図。

【図7】 本発明の色素レーザー装置においてp型液晶が好ましく用いられる場合の原理を説明するための模式図。

【図8】 本発明の色素レーザー装置においてn型液晶が好ましく用いられる場合の原理を説明するための模式図。

【図9】 本発明の実施例1におけるレーザー発振装置

の縦断面図。

【図 10】 本発明の実施例 1 で測定された発光スペクトル図。

【図 11】 本発明の実施例 5 におけるレーザー発振装置の斜視図。

【図 12】 本発明の実施例 5 で測定された発光スペクトル図。

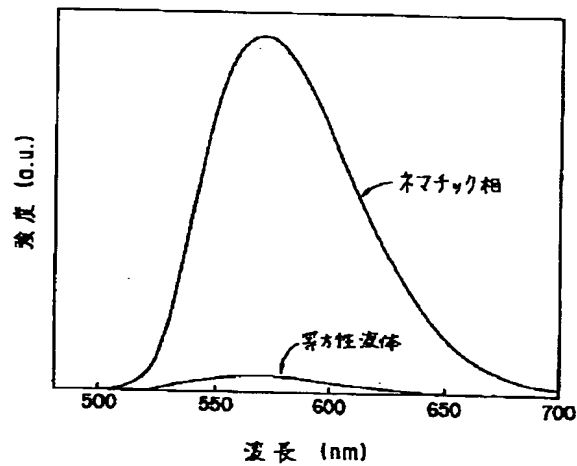
【図 13】 本発明の実施例 13 における太陽電池の縦

断面図。

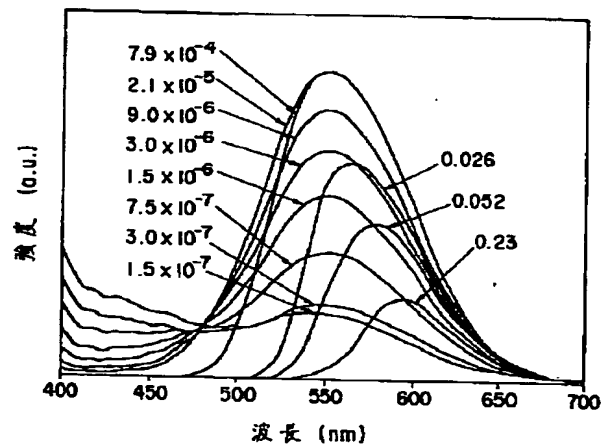
【符号の説明】

1…ガラス基板、2…金、3…ポリイミド、4…スペーサー、5…色素含有液晶、11…アモルファス Si、12…色素含有液晶、13…光透過板、21、33…セル、24…励起光、26、36…液晶分子、27、37…色素分子、29…レーザー光、30…電界、35…循環系。

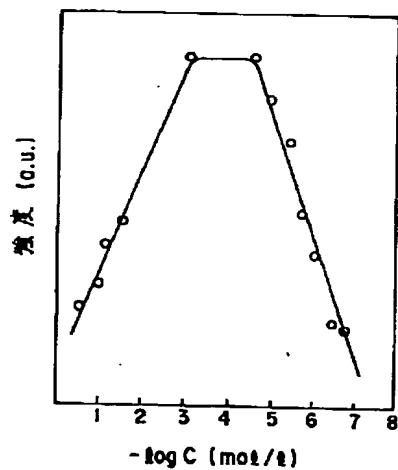
【図 1】



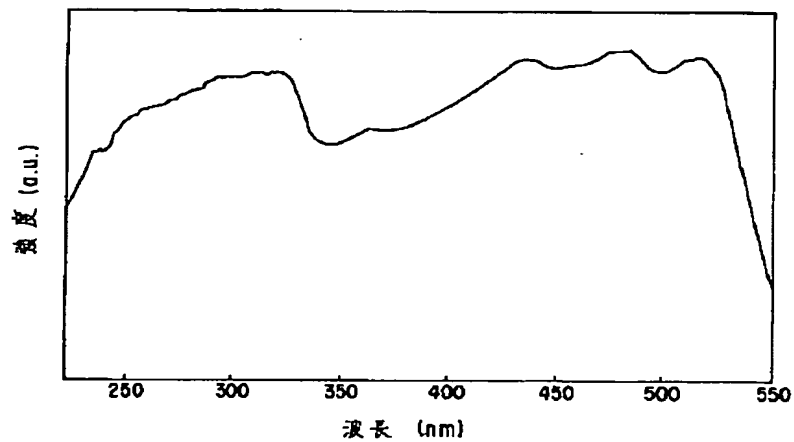
【図 2】



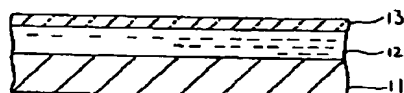
【図 3】



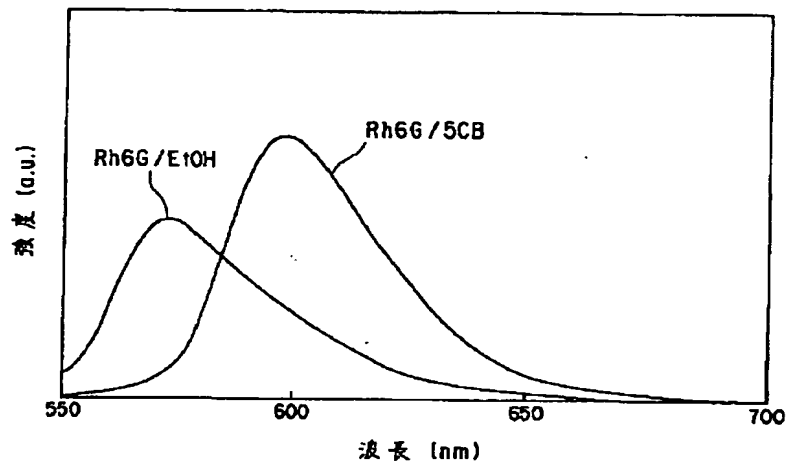
【図 4】



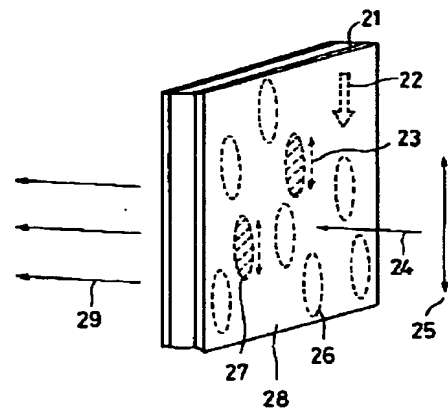
【図 13】



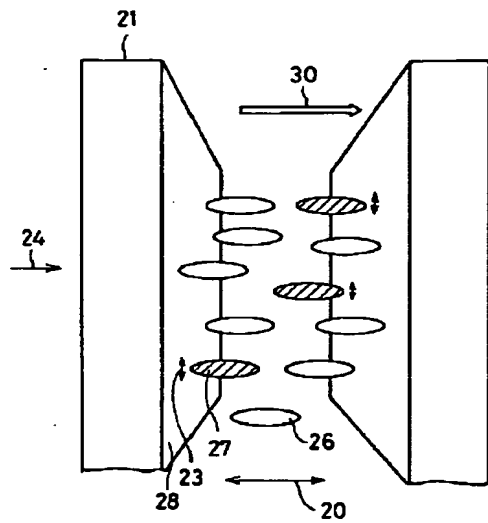
【図5】



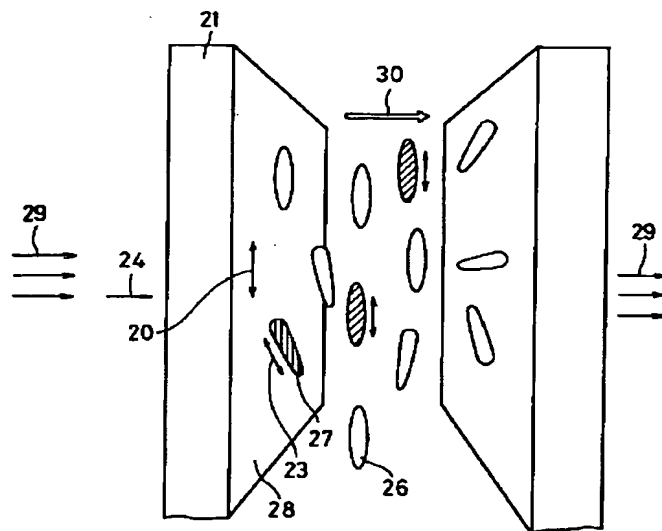
【図6】



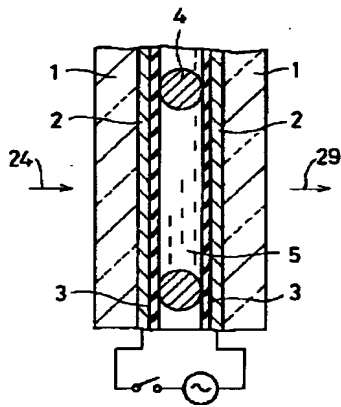
【図7】



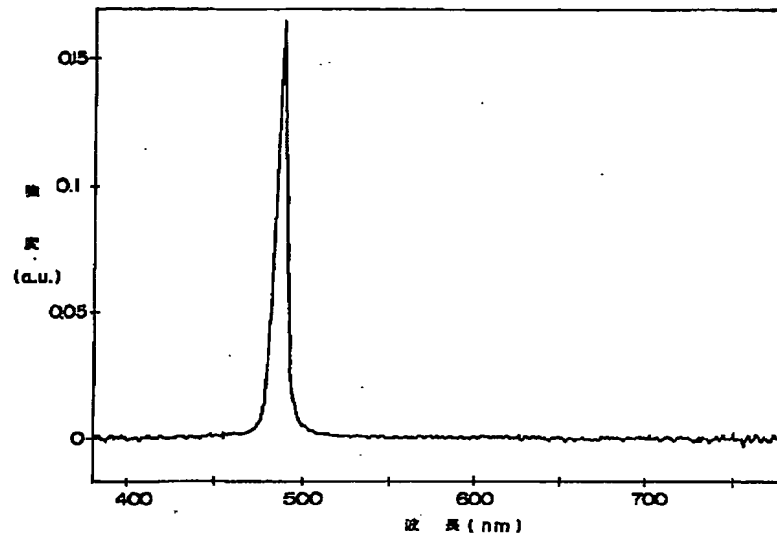
【図8】



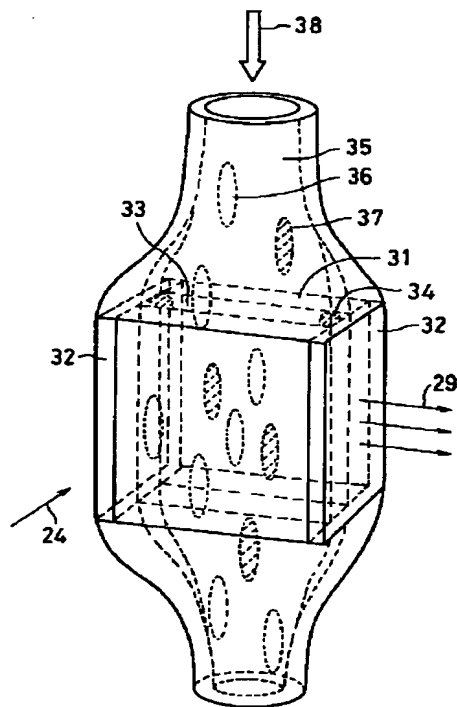
【図9】



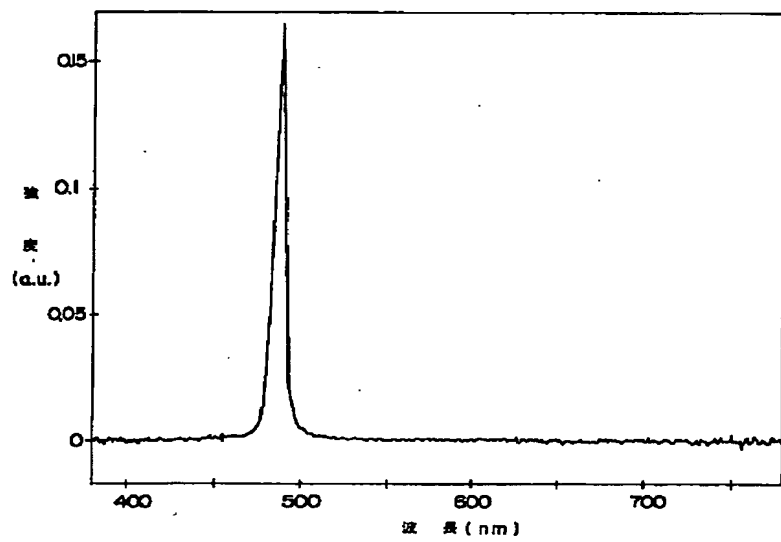
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
H 0 1 L 31/052

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所